Nicht f. d. Austausch

Elektrische Nachwirkungen im erstarrten Dielektrikum

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von
KURT HERRMANN
aus Pfullingen

Tag der mündlichen Prüfung: 1. April 1936
Tag der Promotion: 22. Februar 1937

686

Referenten: Professor Dr. P. A. Thiessen
Professor Dr. E. Schumann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Onkel, Herrn Adolf Becker, zugeeignet

Elektrische Nachwirkungen im erstarrten Dielektrikum.

Mehrfach[1]) wurde die Beobachtung gemacht, daß feste Dielektrika, die im elektrischen Feld behandelt wurden, große Rückstandsladungen von einer außergewöhnlich großen Haltbarkeit zeigen, wenn das Dielektrikum unter bestimmten Bedingungen aufbewahrt wird. Da diese permanenten Ladungen sicherlich Einblick in die Struktur und die stoffliche Verteilung der Bestandteile des festen Dielektrikums gewähren, ist es wesentlich, einen möglichst tiefen Einblick in den Mechanismus dieser Erscheinungen zu gewinnen.

Dielektriken, die diese Nachwirkungserscheinungen in hervorragendem Maße zeigen, wurden bereits früher untersucht[2]). Man beschäftigte sich dabei mit den permanenten Ladungen, die auftreten, wenn geschmolzene Naturwachse und Naturharze im elektrischen Hochspannungsfeld erstarren. Es gelingt dabei z. B., aus diesen Stoffen Platten herzustellen, die an den Oberflächen Ladungen bis zu 8 e. st. E./cm^2 aufweisen und die eine Feldstärke von 30000 Volt/cm in unmittelbarer Nähe der Oberfläche ergeben. Diese großen Ladungen halten sich über ein Jahr völlig konstant, wenn die Platten in Stanniol eingewickelt aufbewahrt werden. Zum Vergleich sei erwähnt, daß eine Hartgummioberfläche durch Reiben mit Wolle auf maximal 5 e. st. E./cm^2

1) S. Mikola, Zeitschr. f. Phys. **32**, 476, 1925; Du Bois Reymond, Monatsschr. d. Berl. Akad., 1856; J. Curie, Ann. chim. phys. **18**, 252, 1889.
2) M. Eguchi, Phil. Mag. **49**, 178, 1925.

aufgeladen werden kann[1]). Trotz des komplizierten chemischen Aufbaues dieser Naturwachse und Naturharze wurde der größte Teil unserer Untersuchungen an ihnen gemacht, da es uns nicht gelang, entsprechend große permanente Ladungen an chemisch einheitlichen Stoffen (z. B. Paraffin) zu erhalten.

Die Größe und Permanenz dieser Ladungen hat dazu geführt, daß in verschiedenen Arbeiten über diesen Gegenstand von einer neuartigen Erscheinung gesprochen wird und verschiedene Theorien zur Deutung dieser Erscheinung entwickelt wurden. Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, diese Theorien experimentell auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen; es wurde weiterhin versucht, diese „neuartige" Erscheinung den bereits bekannten Beobachtungen, die man unter dem Begriff der dielektrischen Nachwirkung zusammenfaßt, anzuschließen.

I. Ergebnisse und Theorien früherer Arbeiten.

Bei Leitfähigkeitsmessungen an Naturwachsen und Naturharzen im flüssigen und festen Zustand beobachtete Eguchi[2]), daß die zwischen den Elektroden erstarrten Stoffe große Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens an ihren von den Elektroden befreiten Oberflächen zeigen. Bewahrt man die Proben in Stanniol eingewickelt auf, so halten sich die Ladungen jahrelang. Durch kurzes Erwärmen der geladenen Proben in der Bunsenflamme oder durch Behandeln mit verschiedenen Reagenzien verschwinden diese Ladungen vorübergehend, erscheinen aber wieder, wenn die Proben – erneut in Stanniol eingewickelt – aufbewahrt werden. Bezeichnet man die Schicht des Dielektrikums, die bei der Herstellung der Anode (Kathode) benachbart war, als Anodenschicht (Kathodenschicht), so beobachtet Eguchi, daß unmittelbar nach Entfernung der Stanniolelektroden die Anodenschicht negativ und die Kathodenschicht positiv geladen ist: Kathode | + — | Anode.

1) L. Graetz, Handbuch der Elektrizität I, 10, 1918.

2) Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1919–1923.

Diese Aufladung ist aber nicht von großer Haltbarkeit. Die Ladungen nehmen im Verlauf einiger Tage ab und kehren sich schließlich um: Anodenschicht positiv, Kathodenschicht negativ geladen: Kathode | — + | Anode. Diese Ladungen sind konstant und halten sich unter den oben angegebenen Voraussetzungen mehrere Jahre.

Eguchi selbst gab zunächst keine Deutung der von ihm beobachteten Erscheinung. Um so zahlreicher erscheinen dann die Theorien über diesen Effekt in den nachfolgenden Arbeiten[1]) und zusammenfassenden Darstellungen[2]). Es war das erste Ziel unserer Arbeit, diese Theorien experimentell auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und die diesbezüglichen Ergebnisse seien unseren eigentlichen Arbeiten vorangestellt.

1. Die Dipoltheorie: Eving[1]) deutet das Entstehen der permanenten Ladungen auf folgende Weise: Die im flüssigen Wachsgemisch vorhandenen Dipole werden im elektrischen Feld ausgerichtet und beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten. Das Dielektrikum wird dadurch permanent polarisiert und zeigt an seinen Oberflächen entgegengesetzt gleiche Ladungen. Diese „innere elektrische Polarisation" versucht Eving dadurch zu bestimmen, daß er das Dielektrikum längs einer senkrecht zur Polarisationsrichtung liegenden Ebene spaltet und an den Bruchflächen die Ladung ± 2 e. st. E./cm^2 mißt. Weiterhin glauben Eving und Bennett[1]) aus der auf röntgenographischem Wege festgestellten Anisotropie des Dielektrikums auf eine Ausrichtung von Dipolen schließen zu können.

Nach dieser Theorie muß die Kathodenschicht des formierten Dielektrikums positiv und die Anodenschicht negativ geladen sein. Die Eguchi-

---

1) K. Nakata, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3. Serie) **9**, 179, 1927; E. P. Adams, Journ. Frankl. Inst. **204**, 469, 1927; M. Eving, Phys. Rev. (2) **36**, 378, 1930; R. D. Bennett, Phys. Rev. (2) **37**, 103, 1931; T. Tiku, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3. Serie) **14**, 63, 1932; Johnson-Carr, Phys. Rev. (2) **42**, 912, 1932; A. Gemant, Phil. Mag. (VII) **20**, 929, 1935.

2) Handbuch d. Physik XII, 550—551, 1927.

schen Proben zeigen diesen Ladungssinn nur in den ersten Tagen; die permanenten Ladungen zeigen gerade das entgegengesetzte Vorzeichen (s. oben). Die Dipoltheorie gibt also den Ladungssinn nicht richtig wieder.

Wir haben den Versuch Evings (s. oben) wiederholt; an den Bruchflächen wurden die Ladungen $-0{,}5$ (Anodenhälfte) und $+0{,}8$ e. st. E./cm^2 (Kathodenhälfte) gemessen; der Ladungssinn war also dem von der Dipoltheorie geforderten gerade entgegengesetzt. An den Oberflächen des ungeteilten Dielektrikums wurden die Ladungen -5 (Anodenschicht) und $+4$ e. st. E./cm^2 (Kathodenschicht) gemessen; dieselben Werte wären auch an den Bruchflächen zu erwarten, was aber durch unsere Messungen nicht bestätigt wurde. Da auch die von uns zur Prüfung der Vorstellung von Eving angestellten weiteren Versuche mißlangen, permanent geladene Dielektrika dadurch herzustellen, daß durch Vakuumdestillation gereinigtem Paraffin (Schmelzpunkt 62° C) stark polare Stoffe (Palmitinsäure, Stearinsäure, 1,8 Dinitronaphthalin, maximal 15 Proz.) zugemischt wurden, bietet die Dipoltheorie keine hinreichende Erklärung für die permanenten Ladungen des erstarrten Dielektrikums. Die röntgenographisch festgestellte Anisotropie kann auf andere Weise gedeutet werden.

2. Die Deutung auf piezoelektrischer Grundlage: Adams[1]) und Gemant[1]) versuchen die permanenten Ladungen als piezoelektrische Effekte zu deuten: Die im elektrischen Feld ausgerichteten Dipole führen zu einer orientierten Kristallisation des kristallinischen Anteiles des Gemisches. Durch die starke Volumänderung beim Erstarren entstehen große innere Spannungen, so daß auf die Kristalle ein konstanter Druck ausgeübt wird. Nimmt man an, daß diese Kristalle piezoelektrisch sind, so nehmen sie permanente elektrische Momente an und erteilen somit dem Dielektrikum das an den Oberflächen meßbare permanente elektrische Moment. Daß tatsächlich eine orientierte Kristallisation ein-

1) l. c. S. 3.

tritt, zeigen die mikroskopischen Aufnahmen des durchschnittenen Dielektrikums[1]). (Sie dürfte wohl auch die auf röntgenographischem Weg festgestellte Anisotropie erklären.) Gemant hat versucht, die piezoelektrischen Eigenschaften des formierten Dielektrikums experimentell nachzuweisen. Seine Versuche fielen ebenso negativ aus wie die Nakatas.

Bei unseren diesbezüglichen Versuchen ergaben sich wohl bei mechanischer Belastung (5 kg pro cm²) Elektrometerausschläge; wir glauben aber, daß hier nicht ein piezoelektrisches Moment nachgewiesen wird, da durch die mechanische Belastung und Verformung eine unvermeidliche Kapazitätsänderung der Meßanordnung eintritt. Da das geladene Dielektrikum mit den aufgelegten Meßelektroden wie ein Kondensatormikrophon[2]) wirkt, wird diese Kapazitätsänderung vom Elektrometer angezeigt. Auf diese Weise sind auch die von Adams[3]) gemessenen Elektrometerausschläge zwanglos zu deuten. Ob die Ergebnisse von Meißner[4]) und Bechmann über die piezoelektrischen Eigenschaften des Carnaubawachs-Harzgemisches ebenso erklärt werden können, kann nicht beurteilt werden, da die genaue Versuchsanordnung zur Messung der Piezoelektrizität aus den Arbeiten nicht zu ersehen ist. Die dielektrischen Nachwirkungen sind jedenfalls nicht durch mehrstündiges Kurzschließen der Elektroden zu beseitigen, wie die Verfasser annehmen. Der Nachweis der piezoelektrischen Eigenschaften des untersuchten Materials ist jedenfalls bis heute noch nicht erbracht. Gemant nimmt an, daß das permanente Moment auf folgende Weise entsteht: Die Schrumpfung des Wachsgemisches parallel zum elektrischen Feld geht ohne die Ausbildung innerer Spannungen vor sich, da er bewegliche Stanniolelektroden bei der Herstellung verwendet, die die Schrumpfung des er-

1) K. Nakata, l. c. S. 3.
2) Nishikoma-Nukiyama, P. B., S. 2180, 1928.
3) l. c. S. 4.
4) A. Meißner, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 430, 1928.

starrenden Wachses nicht hemmen. Die Erstarrung, die vom Rand *a* (Fig. 1) ausgeht, soll aber zu inneren Spannungen führen, die so wirken, als ob in dieser Richtung ein Zug auf das Di-

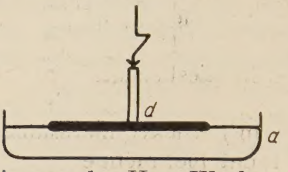

Fig. 1. Formierung des Harz-Wachsgemisches im elektrischen Feld.

elektrikum ausgeübt würde. Unter der weiteren Annahme der Quadrupolstruktur der Moleküle der ausgerichteten Kristalle kommt dann Gemant zur richtigen Deutung des Ladungssinnes der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika.

Um diese Theorie zu prüfen, haben wir bei der Herstellung die Abkühlungsbedingungen derart geändert, daß kein Zug senkrecht zur elektrischen Feldstärke entsteht. Die Metallschale *a* (Fig. 1) befindet sich dabei in einem auf 100° C erwärmten Paraffinbad; auf der oberen Fläche der beweglich aufgehängten Elektrode *d* liegt eine durch Wasser gekühlte Bleirohrspirale. Dadurch wird erreicht, daß die Erstarrung des Wachses von der Elektrode *d* ausgeht und der von Gemant angenommene Zug quer zur Feldrichtung sich nicht ausbilden kann. Die so hergestellten Proben zeigen aber dasselbe elektrische Verhalten, wie die nach den üblichen Methoden hergestellten. Weiterhin gelang es uns, die Dielektrika aus einem bei 65° C schmelzenden Carnaubawachs herzustellen, die die Härte von niedrig schmelzendem Paraffin besitzen. Es ist aber äußerst unwahrscheinlich, daß in diesem weichen Material jahrelang so große innere Spannungen bestehen können, wie man zur Deutung der großen Ladungen auf piezoelektrischer Grundlage annehmen müßte.

3. Die Entmischungstheorie: Läßt man ein Carnaubawachs-Harzgemisch auf Stanniolelektroden erstarren, so zeigen die von dem Metall befreiten Oberflächen große elektrische

Ladungen infolge des Berührungseffektes Metall/Dielektrikum. Von dieser Erscheinung ausgehend nimmt Nakata[1]) an, daß im Hochspannungsfeld eine Entmischung des Carnaubawachs-Harzgemisches eintritt: In der Kathodenschicht Anreicherung von Harz, in der Anodenschicht Anreicherung von Carnaubawachs. Da nach seinen Versuchen beim Abheben von Stanniolfolien eine Carnaubawachsoberfläche sich positiv und eine Harzoberfläche sich negativ auflädt, könnte der Ladungssinn der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika so gedeutet werden.

Wir haben die Oberflächenschichten analysiert (Carnaubawachs löst sich schwer in Alkohol, Kolophonium sehr gut) und konnten keine Entmischung feststellen. Auch ergab unser Carnaubawachs und Kolophonium beim Erstarren auf Stanniloberflächen Aufladung gleichen Vorzeichens (+ 0,2 und + 5 e. st. E./cm²). Der von der Entmischungstheorie geforderte verschiedene Aufladungssinn wurde durch unsere Versuche also ebenfalls nicht bestätigt.

Daß im übrigen durch den Berührungseffekt das elektrische Verhalten des formierten Dielektrikums wesentlich beeinflußt wird, wurde auch durch unsere Messungen bestätigt (S. 10/11). Es erwies sich aber als unmöglich, die permanenten Ladungen allein durch diesen Berührungseffekt zu erklären.

Zusammenfassend muß also gesagt werden, daß sämtliche drei Theorien nicht geeignet sind, die großen permanenten Ladungen des im elektrischen Felde erstarrten Harz-Wachsgemisches erschöpfend zu deuten. Wieweit ein Teil der Ladungen durch sie erklärt werden könnte, kann noch nicht entschieden werden, da eine quantitative Behandlung der vorliegenden Frage beim derzeitigen Stande der Untersuchung noch nicht möglich ist.

II. Experimenteller Teil.

Als Beitrag zur Klärung dieser Frage unternahmen wir eine Reihe eigener Versuche.

---

1) K. Nakata, l. c. S. 3.

1. Herstellung permanent geladener Dielektrika und Ladungsmessung.

Die Herstellung der permanent geladenen Dielektrika geschieht auf folgende Weise (Fig. 2):

In der Metallschale *a* von 85 mm Durchmesser liegt der Glasring *b* (70 mm Durchmesser, 30 mm Höhe). Auf dem Glasring liegt eine Hartgummiplatte *c*, an der die durch ein Gewinde verstellbare Metallelektrode *d* (50 mm Durchmesser) befestigt ist. Der Elektrodenabstand *d—a* beträgt in den meisten Fällen 8 mm. Diese Anordnung wird in einem

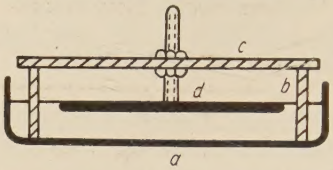

Fig. 2. Herstellung der im elektrischen Feld erstarrten Dielektrika.

Luftbad vorgewärmt; dann wird von dem geschmolzenen, zu formierenden Dielektrikum so viel eingegossen, daß die Elektrode *d* vollkommen bedeckt wird. Vier derart vorbereitete Schalen bringt man in einen Wärmeschrank, der isolierte Durchführungen für die Hochspannung besitzt, an die die Elektroden *d* und *a* der einzelnen Schalen angeschlossen werden. Nach Einschalten der Spannung läßt man den Wärmeschrank abkühlen und schaltet die Spannung ab, wenn das Dielektrikum fest und auf Zimmertemperatur abgekühlt ist (nach etwa 60 Minuten). Die Elektroden werden einige Stunden geerdet und dann abgehoben. Die Proben befinden sich in der Glasringfassung *b* und können so gut gemessen und aufbewahrt werden, ohne daß die Oberflächen berührt oder beschädigt werden. Haften die Elektroden fest an dem erstarrten Dielektrikum, so werden sie kurz mit einigen Tropfen flüssiger Luft abgekühlt, worauf sie leicht abspringen. Kontrollmessungen ergaben, daß durch diese kurze Abkühlung die Ladungen des Dielektrikums nur um wenige Prozente beeinflußt werden.

Die Ladungen wurden auf folgende Weise gemessen: Auf die zu messende Oberfläche des Dielektrikums wird eine isoliert gehaltene Metallscheibe von 30 mm Durchmesser gesetzt (Fig. 3). Durch vorübergehende Erdung der Scheibe wird die frei bewegliche Ladung abgeleitet und die influenzierte Ladung mittels eines Faradaybechers und Wulfschen Einfadenelektrometers gemessen. Um Störungen, verursacht durch die Ladungen der zweiten Oberfläche, zu vermeiden, wird dieser Oberfläche eine geerdete Metallplatte gegenübergestellt. Da sich bei unseren Untersuchungen ergab, daß sich das Dielektrikum in Berührung mit Metall von

selbst schwach auflädt, liegen Meßscheibe und Erdplatte nicht direkt den Isolatoroberflächen an. Drei Glasfüße schaffen zwischen Isolatoroberfläche und Metallplatte einen Luftspalt von 0,3 mm Dicke.

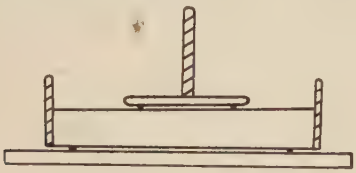

Fig. 3. Ladungsmessung.

2. Versuchsergebnisse.

Grundsätzlich muß darauf hingewiesen werden, daß aus dem elektrischen Verhalten einiger weniger formierter Dielektrika und aus der Messung an nur einer Oberfläche keine Gesetzmäßigkeiten erschlossen werden können. Proben, unter — soweit überhaupt erkennbar — gleichartigen äußeren kontrollierbaren Bedingungen hergestellt, zeigen gelegentlich verschiedenen Ladungssinn und Ladungsgröße. Wir haben daher auch bei der Herstellung der Proben gleichzeitig vier Proben unter gleichen Bedingungen formiert, um durch Mittelwertbildung eine Aussage über das elektrische Verhalten zu erhalten. Die nachfolgenden Ergebnisse wurden an insgesamt 180 Proben gewonnen, wobei jedesmal die Ladung beider Oberflächen bestimmt wurde. Das Material bestand aus einem Gemisch von 1 Teil Carnaubawachs und 1 Teil Kolophonium.

A. Abhängigkeit der bleibenden Ladung von der Formierungsfeldstärke.

a) Formierungsfeldstärke < 8–10 kV/cm: in Fig. 4 ist die Abhängigkeit der an den beiden Oberflächen gemessenen Ladung von der Dauer der Aufbewahrung wiedergegeben. Als Ordinate ist die nach der oben beschriebenen Methode an der Oberfläche gemessene Ladung in e. st. E./cm^2 aufgetragen, als Abszisse die Aufbewahrungszeit in Monaten. Die Anodenschicht ist negativ, die Kathodenschicht positiv geladen. Innerhalb eines Zeitraumes von 10–20 Tagen sinkt die Ladung von hohen Werten (6–10 e. st. E./cm^2) auf die Werte 3–5 e. st. E./cm^2, die sich dann

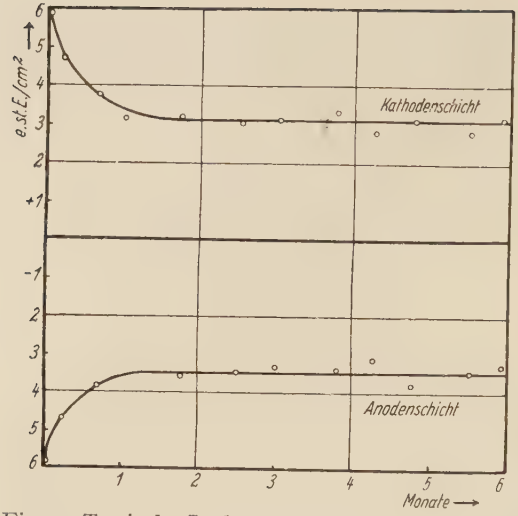

Fig. 4. Typische Ladungszeitkurve der mit Feldstärken $E < 10$ kV/cm hergestellten Dielektrika. ($E = 6$ kV/cm).

während einer Untersuchungsdauer von 6 Monaten als völlig konstant erweisen. Die Formierungsfeldstärke wurde in einzelnen Versuchen zwischen 100 und 10000 Volt/cm variiert;

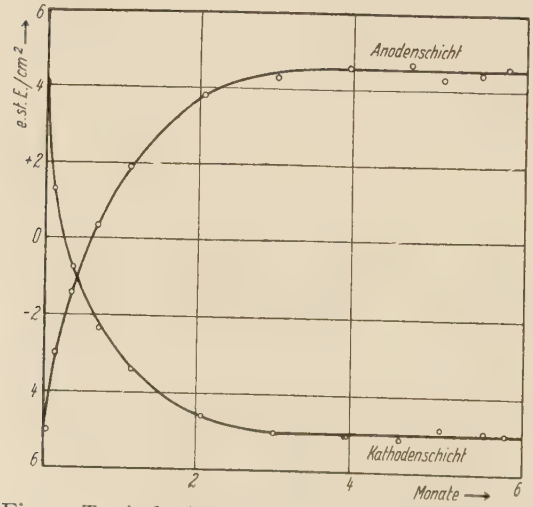

Fig. 5. Typische Ladungszeitkurve der mit Feldstärken $E > 10$ kV/cm hergestellten Dielektrika. ($E = 20$ kV/cm).

innerhalb dieses Bereiches gehen die Ladungen sympath den Feldstärken.

b) Formierungsfeldstärke > 8–10 kV/cm: Die mit höheren Feldstärken hergestellten Proben zeigen ein ganz anderes Verhalten (Fig. 5). In den ersten Tagen ist der Ladungssinn derselbe wie bei den mit niedrigen Feldstärken hergestellten Proben: Anodenschicht negativ, Kathodenschicht positiv. Diese Ladungen nehmen rasch ab, und nach einigen Tagen tritt Ladungsumkehr ein: Anodenschicht positiv, Kathodenschicht negativ geladen. Nach ein bis zwei Monaten scheint das formierte Dielektrikum ins Gleichgewicht gekommen zu sein, da die Ladungen konstant bleiben.

B. Einfluß des Elektrodenmaterials.

Durch das Abheben der Formierungselektroden treten infolge des Berührungseffektes Metall/Dielektrikum Oberflächenladungen auf (s. S. 6/7), die die Untersuchung des elektrischen Aufbaues des formierten Dielektrikums erschweren. Es wurde daher nach einem Elektrodenmaterial gesucht, das die geringsten Berührungsladungen ergibt. Die Schale *a* und die Elektrode *d* (Fig. 2) werden dazu aus dem zu untersuchenden Metall hergestellt. Das Carnaubawachs-Harzgemisch läßt man zwischen den Elektroden erstarren, ohne die Formierungsspannung einzuschalten. Es ergab sich nun, daß gerade Stanniol, das in den früheren Arbeiten als Elektrodenmaterial angewandt wurde, sehr große positive Berührungsladungen ergibt (Fig. 6). Die in den ersten Tagen auftretenden Ladungen (8–10 e. st. E./cm²) fallen auf niedrigere Werte ab (2–4 e. st. E./cm²), die dann völlig konstant bleiben, wenn die Platte in Stanniol aufbewahrt wird. Verschiedentlich wurde in den Arbeiten über vorliegendes Problem auf diesen Berührungseffekt hingewiesen; man glaubte aber, daß die Störladungen nach einigen Tagen verschwunden sind und daher bei den Messungen vernachlässigt werden können. Der Verlauf der Ladungszeitkurve (Fig. 6) zeigt aber, daß diese Ladungen genau so konstant sind, wie die Ladungen des im elektrischen Felde formierten

Dielektrikums. Erst die Raumladungsmessungen (S. 15/17) zeigen, daß formiertes und unformiertes Dielektrikum, obgleich nach außen gleiches Ver-

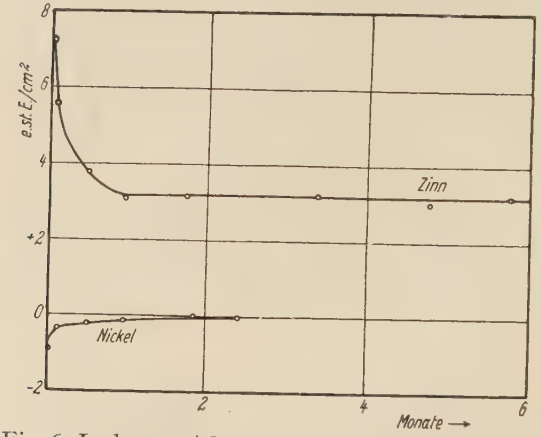

Fig. 6. Ladungszeitkurve des auf Metalloberflächen erstarrten Harz-Wachsgemisches (ohne Formierungsfeldstärke).

halten aufweisend, sich grundlegend in ihrem elektrischen Aufbau unterscheiden, da in einem Falle Raumladungen und im anderen Falle reine Oberflächenladungen vorliegen. Außer Stanniol wurden noch folgende Metalle untersucht: Platin, V_2A-Stahl, Nickel, Kupfer, Messing und Aluminium. Der Einfluß der genannten Metalle auf das Verhalten der Dielektrika war in allen Fällen im Prinzip der gleiche. Nickel ergab dabei eine besonders geringe Berührungsladung (−0,5 bis −1,0 e. st. E./cm²; Fig. 6). Die Elektroden *a* und *d* (Fig. 2) wurden daher bei den weiteren Untersuchungen aus diesem Werkstoff hergestellt.

Die große Haltbarkeit dieser Berührungsladungen veranlaßte uns, Isolatorstoffe auch auf andere Weise aufzuladen und diese Ladungen auf ihre Haltbarkeit zu prüfen.

a) Aufladung durch Reibung: Ungeladene Platten aus einem Gemisch von Harz und Carnaubawachs wurden durch Reiben mit einem Haarpinsel stark negativ aufgeladen und, in Stanniol eingewickelt, aufbewahrt. Während einer Untersuchungsdauer von sieben Monaten

hielten sich die Ladungen der Proben (4–5 e. st. E./cm²) völlig konstant.

b) Aufladung der Isolatorplatten durch Behandeln im elektrischen Feld: Bringt man eine ungeladene Platte aus Carnaubawachs-Harzgemisch in ein elektrisches Feld (20–30 kV/cm), so zeigen die beiden Oberflächen nach Entfernung des Feldes große elektrische Ladungen (6–8 e. st. E./cm²), die nach einem anfänglichen Abfall sich sehr konstant halten (S. 15/17).

Zusammenfassend kann also gesagt werden: Die zeitliche Haltbarkeit der nach der Eguchischen Methode hergestellten Dielektrika geht nicht ausschließlich auf eine Feldwirkung während des Erstarrens zurück, da auch die durch früher bekannte und oft angewandte Methoden aufgeladenen Isolatoroberflächen ihre Ladungen konstant halten, wenn sie in Stanniol eingewickelt aufbewahrt werden.

3. Raumladungsmessungen.

Da aus dem Verlauf der Ladungszeitkurven keine Rückschlüsse auf den elektrischen Aufbau des während des Erstarrens formierten Dielektrikums möglich sind, wurde versucht, das Innere der Proben zu untersuchen. Die üblichen Methoden (Sondenmessung, Kerreffekt) sind aus leicht ersichtlichen Gründen im erstarrten Dielektrikum nicht anwendbar. Eine andersartige Form hat P. Jäger[1]) entwickelt: durch Zerlegen des Dielektrikums maß er die Raumladungen an im elektrischen Feld erstarrten Bienenwachs. Dieses Verfahren ist aber auf unsere erstarrten Dielektrika nicht anwendbar, da die Jägersche Zerschneidungsmethode nur bei weichem Material brauchbar ist.

Schabt man jedoch mit einem geerdeten Metallstreifen die Oberfläche des im elektrischen Feld formierten Dielektrikums ab und mißt man nach der oben beschriebenen Methode die Ladung an den neu entstehenden Oberflächen, so ergibt sich bei einer Probe, formiert mit $E < 10$ kV/cm, die in Fig. 7 dargestellte Abhängigkeit der Größe der Ladung von der Lage

1) P. Jäger, Ann. d. Phys. (V) **21**, 481, 1934.

der Oberflächenschicht. Als Ordinate ist die an der Oberfläche gemessene Ladung in e. st. E./cm² aufgetragen; als Abszisse der Abstand der durch das Schaben neu entstehenden Oberflächen von

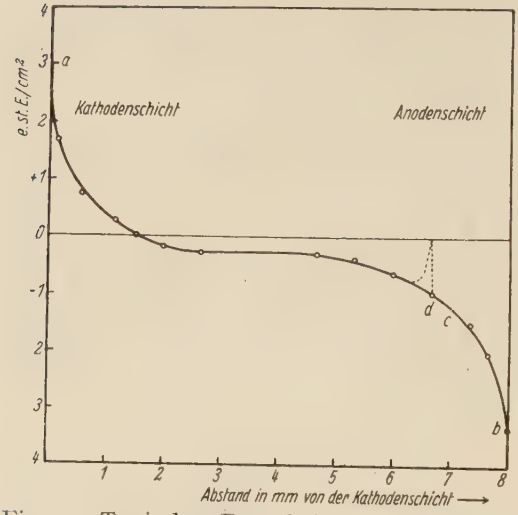

Fig. 7. Typische Raumladungskurve der mit $E < 10$ kV/cm hergestellten Dielektrika (gewonnen durch stufenweises Abschaben des Dielektrikums).

der ursprünglichen, noch unbehandelten Kathodenschicht. Das Kurvenbild ergibt folgendes: Das 8 mm dicke formierte Dielektrikum zeigt an der Kathodenschicht eine Ladung von + 3 e. st. E./cm² (Punkt a) und an der Anodenschicht eine Ladung von — 3,4 e. st. E./cm² (Punkt b). Schabt man nun von der Anodenschicht eine 1 mm dicke Schicht ab (bis Punkt c), so mißt man an der neugebildeten Oberfläche die Ladung — 1,2 e. st. E./cm².

Nimmt man an, daß man bei jeder Ladungsmessung nur die Ladung der Oberfläche und der obersten Schichten mißt, so gibt die Fig. 7 zum mindesten qualitativ den Verlauf der Raumladung im Innern des formierten Dielektrikums wieder. Eine Aufladung der Oberflächen durch Reibungselektrizität tritt beim Abschaben mit geerdetem Schaber nicht ein, wie durch eingehende Kontrollmessungen (S. 20/22) festgestellt wurde.

Aus dem Raumladungsbild ist zu entnehmen, daß sich in der Anodenschicht eine ausgedehnte negative Raumladung ausbildet, die sich bis in den Mittelraum des Dielektrikums erstreckt. Die an der Kathodenschicht entstandene Raumladung ist kleiner und erstreckt sich in geringe Tiefe. Bestimmt man die Gesamtladung der Anoden- und Kathodenschicht, indem man das Dielektrikum in der Mitte mit einem elektrisch geheizten Chromnickelband zerteilt und die Ladungen der beiden Hälften getrennt im Faradaybecher mißt, so wird die obige Raumladungsmessung bestätigt: Die Anodenhälfte ist negativ geladen, die Kathodenhälfte zeigt eine kleinere positive Ladung. Das formierte Dielektrikum muß insgesamt eine schwach negative Ladung zeigen, was durch die Messung ebenfalls bestätigt wird. Diesem Raumladungsbild eines im Hochspannungsfeld erstarrten Dielektrikums sei das Raumladungsbild eines zwischen geerdeten Stanniolelektroden erstarrten Wachs-Kolophoniumgemisches gegenübergestellt (Fig. 8).

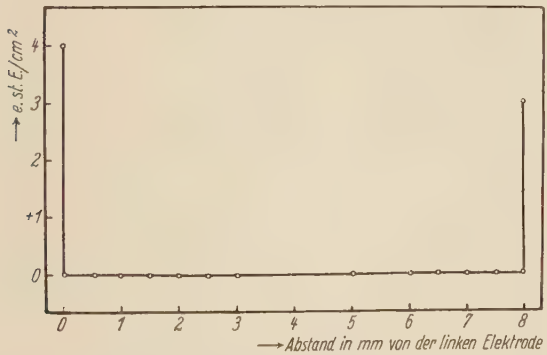

Fig. 8. Typisches Raumladungsbild eines zwischen geerdeten Stanniolelektroden erstarrten Harz-Wachsgemisches. Reine Oberflächenladungen.

Man sieht den großen Unterschied: im einen Fall haben sich Raumladungen, im anderen Fall reine Oberflächenladungen ausgebildet.

Diese Ausbildung von Raumladungen in Isolatoren ist eine oft beobachtete Erscheinung. Gemant[1]) weist diese Raumladungen im flüs-

1) A. Gemant, l. c. S. 4.

sigen Carnaubawachs-Harzgemisch durch Sondenmessungen nach; auch diese Messungen bestätigen die große Ausdehnung der negativen Raumladungen. Offenbar sind es die zu den Elektroden wandernden Ladungsträger des Wachsgemisches, die in den Elektrodenräumen die Raumladungen aufbauen. Beim Erstarren des Gemisches werden diese Ladungen in ihrer Lage festgehalten und erteilen somit dem formierten Dielektrikum die an den Oberflächen meßbaren permanenten Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens.

Ein ganz anderes Raumladungsbild ergeben die mit Feldstärken von mehr als 10 kV/cm formierten Dielektrika (Fig. 9, ausgezogene Kurve). Die Anodenschicht zeigt eine große positive Raumladung von geringer Ausdehnung, die bald in eine kleinere negative Raumladung übergeht und durch den Mittelraum bis zur Kathoden-

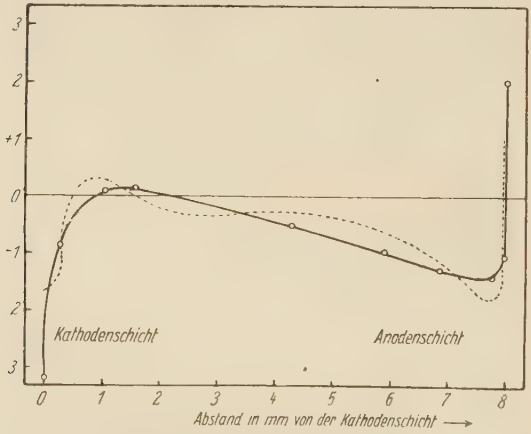

Fig. 9. Typische Raumladungskurve der bei $E > 10$ kV/cm formierten Dielektrika.
——— Experimentell festgestellte Raumladungskurve. ····· Durch Übereinanderlagerung der Raumladungskurven Fig. 7 und Fig. 10 erhalten.

schicht reicht. Die oberste Kathodenschicht ist wieder sehr stark negativ geladen. Die Deutung dieser Raumladungskurve gelang uns bei der Untersuchung der Ladungsumkehr der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika (Fig. 5).

Schon auf S. 13/14 wurde mitgeteilt, daß es gelingt, die beiden Oberflächen einer ungeladenen

Platte aus dem erstarrten Harz-Wachsgemisch permanent elektrisch zu beladen durch Behandlung im elektrischen Hochspannungsfeld. Diese Erscheinung wurde eingehend von Mikola[1]) an anderen Isolatoren untersucht und er kommt hierbei zu einer Einteilung der Dielektrika in zwei Gruppen: Die erste Gruppe zeigt nach Entfernung des Feldes an der Anodenschicht negative und an der Kathodenschicht positive Aufladungen: Anode | — + | Kathode. Die zweite Gruppe zeigt entgegengesetzten Ladungssinn: Anodenschicht positiv, Kathodenschicht negativ: Anode | + — | Kathode. Da die Dielektrika, die zur ersten Gruppe gehören, eine größere elektrische Leitfähigkeit besitzen, nimmt Mikola an, daß in dieser Gruppe die Ladungen durch die im Dielektrikum vorhandenen Ionen aufgebaut werden. Mikola spricht daher von einer „inneren Polarisation". Bei der zweiten Gruppe stammen die Ladungen aus der zwischen Elektrode und Dielektrikum vorhandenen Grenzschicht oder aus den Elektroden selbst. Mikola führt dafür den Begriff einer „äußeren Polarisation" ein. Übersteigt die Formierungsfeldstärke einen gewissen Wert (Grenzfeldstärke), so tritt bei allen Dielektrika die „äußere Polarisation" ein, da in der Grenzschicht Dielektrikum/Elektrode Stoßionisation eintritt. Durch Überlagerung dieser beiden Vorgänge (innere und äußere Polarisation) erklärt Mikola die Ladungsumkehr, die bei manchen seiner Proben eintritt, nachdem sie aus dem elektrischen Feld entfernt wurden.

Bei den im Hochspannungsfeld erstarrten Dielektrika besteht bei genügenden Feldstärken die Möglichkeit sowohl der inneren als auch der äußeren „Polarisation": im flüssigen Zustand hat das Wachsgemisch erhöhte Leitfähigkeit, die wandernden Ladungsträger bauen Raumladungen vor den Elektroden auf, die beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten werden (Fig. 7). Ist das Wachsgemisch erstarrt, so ist die Leitfähigkeit wesentlich kleiner geworden und bei Feld-

1) l. c. S. 1.

stärken > 8–10 kV/cm tritt eine große äußere „Polarisation" ein. Innere und äußere „Polarisation" nehmen in den ersten Tagen ab (Fig. 4 und S. 13/14) und unter der berechtigten, experimentell begründeten Annahme verschiedener Zeitkonstanten für diese Vorgänge kann die Ladungsumkehr der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika erklärt werden. Der von uns

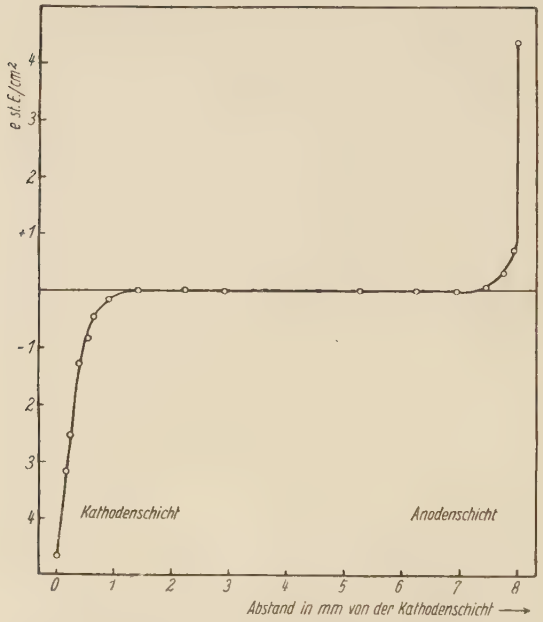

Fig. 10. Typische Raumladungskurve einer Probe, die zehn Tage nach dem Erstarren bei $E = 25$ kV/cm behandelt wurde.

gefundene Feldstärkenwert von 8–10 kV/cm, der die Dielektrika in die oben genannten zwei Gruppen einteilt, steht in völliger Übereinstimmung mit Mikolas Messungen an der an Spiegelglas beobachteten Ladungsumkehr bei der Grenzfeldstärke 9 kV/cm.

Diese Vorstellung über die Ladungsumkehr wird vollkommen bestätigt: Eine ungeladene Platte aus einem erstarrten Carnaubawachs-Harzgemisch wird 10 Minuten lang im elektrischen Feld hohen Potentialgefälles (25 kV/cm) behandelt und durch Abschaben die Raumladungskurve aufgenommen (Fig. 10). Wie aus

der Fig. 10 ersichtlich ist, bauen die aus der Grenzschicht oder aus den Elektroden einwandernden Ladungen Raumladungen geringer Tiefenerstreckung auf.

Ist das Verhalten der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika tatsächlich durch das Übereinanderlagern der Raumladungen und der bei hohen Spannungen aus der Grenzschicht einwandernden Ladungen zu erklären, so muß durch Addition der Ladungskurven der Fig. 7 und 10 die Raumladungskurve der bei hohen Feldstärken formierten Proben entstehen. Fig. 9 (gestrichelte

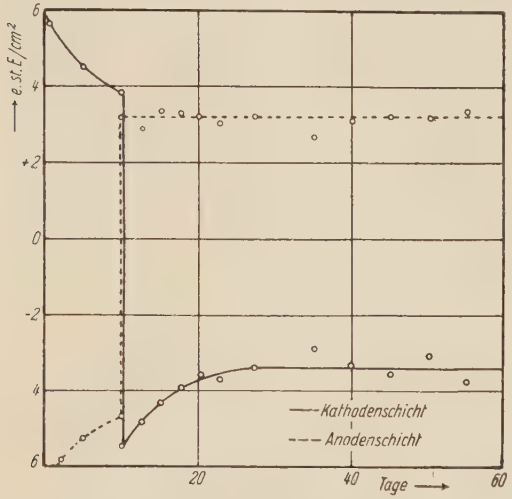

Fig. 11. Ladungsumkehr einer bei $E < 10$ kV/cm formierten Probe durch nachträgliches Behandeln im elektrischen Feld mit $E = 20$ kV/cm.

Kurve) gibt das Ergebnis dieser Addition wieder. Vergleicht man diese Kurve mit einem unter entsprechenden Bedingungen experimentell gemessenen Raumladungsbild (Fig. 9, ausgezogene Kurve), so sieht man die gute Übereinstimmung. Eine völlig quantitative Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, da, wie schon oben mitgeteilt, reproduzierbare Ladungswerte bei den einzelnen Dielektrika schwer zu erhalten sind.

Diese Übereinanderlagerung der inneren und äußeren Polarisation kann auch auf andere Weise experimentell ausgeführt werden. Vier Dielektrika werden bei 6 kV/cm nach der auf S. 8/9

beschriebenen Methode formiert und nach Entfernung der Formierungselektroden die Ladungszeitkurve in den ersten zehn Tagen aufgenommen (Fig. 11).

Zwei Proben werden dann abgeschabt und es ergibt sich das der Fig. 7 entsprechende Raumladungsbild. Die beiden anderen Proben bringt man am zehnten Tage 10 Minuten lang in ein Hochspannungsfeld von 25 kV/cm Feldstärke. Die negative Anodenschicht des formierten Dielektrikums liegt dabei der Anode an, die positive Kathodenschicht der Kathode. Die eintretende äußere Polarisation bewirkt Ladungsumkehr (Fig. 11) und das ursprüngliche der Fig. 7 entsprechende Raumladungsbild ist in das Raumladungsbild der bei hohen Feldstärken formierten Proben übergegangen (entsprechend Fig. 9). Es gelingt also die Ladungsumkehr, welche bei den mit hohen Feldstärken formierten Dielektrika von selbst eintritt, bei den mit niedrigen Feldstärken formierten Dielektrika durch nachträgliche Behandlung im Hochspannungsfeld zu erzwingen.

4. Angaben zur Prüfung der Versuchsmethodik.

Zum Schluß sei noch mitgeteilt, wie unsere Methode zur Untersuchung des elektrischen Aufbaues des Innern des formierten Dielektrikums auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurde.

1. Um zu untersuchen, ob durch das Abschaben des Wachsgemisches mit geerdetem Werkzeuge Reibungselektrizität entsteht, wurden ungeladene Oberflächen abgeschabt und die neu entstehenden Oberflächen auf Ladung geprüft. In den meisten Fällen war keine Aufladung festzustellen; einzelne Proben zeigten eine maximale Aufladung von $\pm 0{,}2$ e. st. E./cm^2. Derartige Störladungen können aber bei den großen Ladungen des formierten Dielektrikums (3–6 e. st. E./cm^2) vernachlässigt werden.

2. Um zu prüfen, ob Oberflächenladungen bei weiterem Schaben auf die neu entstehende Oberfläche mitgeschleppt werden, wurde eine ungeladene Platte aus Carnaubawachs-Harzgemisch durch Reiben mit einem Haarpinsel stark negativ aufgeladen und abgeschabt. Das Ergebnis zeigt

Fig. 12. Die bis *a* abgeschabte Oberfläche wird durch Reiben aufgeladen; schabt man eine 0,1 mm dicke Schicht ab, so ist die Ladung verschwunden (Punkt b). Bei *a'* und *a''* wird derselbe Vorgang wiederholt. Der Versuch ergibt also, daß ein Mitschleppen von Oberflächenladungen nicht sattfindet.

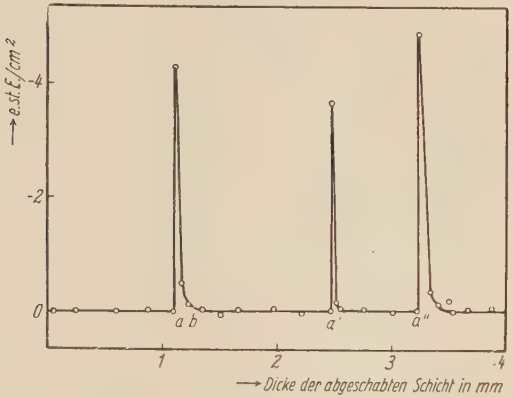

Fig. 12. Raumladungskurve einer durch Reibungselektrizität aufgeladenen Platte. Reine Oberflächenladung.

3. Man könnte gegen die Brauchbarkeit der Methode vielleicht noch einwenden, daß durch das Schaben Raumladungen vernichtet würden. Diesem Einwand steht folgende Beobachtung entgegen: Bringt man eine geladene Oberfläche eines formierten Dielektrikums in eine ionenreiche Atmosphäre (Flammengase, elektrische Entladungen unter vermindertem Druck), so lagern sich an der Oberfläche die entgegengesetzt geladenen Ionen an und neutralisieren die Ladung des Dielektrikums nach außen: Das Dielektrikum zeigt an seinen Oberflächen keine Ladungen mehr. Schabt man aber von einer derart behandelten Oberfläche eine dünne Schicht ab, entfernt man also die angelagerten Fremdionen, so ist auf der neugebildeten Oberfläche die Ladung des Dielektrikum wieder nachweisbar. In Fig. 7 ist dieser Versuch eingezeichnet. Die bis *d* abgeschabte Probe wird nach der oben beschriebenen Methode entladen; schabt man nun weiter, so tritt der Ladungswert auf, der durch

Verlängerung der Kurve *b–c–d* zu erwarten ist. In der Kathodenschicht kann derselbe Versuch gemacht werden.

Wir glauben durch diese Versuche die Brauchbarkeit unserer Untersuchungsmethode erwiesen zu haben.

III. Zusammenfassung.

Permanente Ladungen, die an den Oberflächen von Harz-Wachsgemischen auftreten, welche im elektrischen Hochspannungsfeld erstarrt sind, werden in Abhängigkeit von Formierungsfeldstärke, Elektrodenmaterial und Abkühlungsbedingungen untersucht. Die zur Deutung der permanenten Ladungen bisher entwickelten Theorien erwiesen sich bei der experimentellen Prüfung als unzulänglich. Eine weitergehende Deutung vermittelte die Untersuchung des elektrischen Aufbaues des Innern der erstarrten Dielektrika durch Messungen von Raumladungen. Bei den mit $E < 10$ kV/cm formierten Dielektrika bauen die zu den Elektroden wandernden Ionen des Wachsgemisches Raumladungen in den Elektrodenräumen auf, die beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten werden. Dieser inneren „Polarisation" überlagert sich bei höheren Spannungen eine äußere „Polarisation": Aus der Grenzschicht oder den Elektroden einwandernde Ladungsträger bauen ebenfalls Raumladungen, jedoch entgegengesetzten Ladungssinnes auf. Durch Übereinanderlagerung beider Effekte kann die Ladungsumkehr gedeutet werden, die nach einer unter hohen Feldstärken erfolgten Formierung beobachtet wird. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß permanente Ladungen von Dielektriken auch bei der Aufladung durch Reibung entstehen und monatelang konstant bleiben, wenn sie in gleicher Weise aufbewahrt werden, wie die im elektrischen Feld formierten Dielektrika.

Lebenslauf.

Ich bin am 27. X. 1911 in Pfullingen (Württemberg) geboren. Ich besuchte die Oberrealschule Eßlingen bis zur Erlangung der Reifeprüfung im Frühjahr 1929. Dann studierte ich 8 Semester an der Technischen Hochschule Stuttgart und 2 Semester an der Universität Tübingen Chemie, Physik und Mathematik. Nach Ablegung des I. und II. Dienstexamens für den Schuldienst an den höheren Schulen Württembergs ermöglichte es mir Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, unter seiner Anleitung vorliegende Arbeit auszuführen. Ihm und allen meinen Lehrern möchte ich an dieser Stelle herzlichst danken.